

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-505164

(43) 公表日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 1 N 27/12

G 0 1 N 27/12

D

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁)

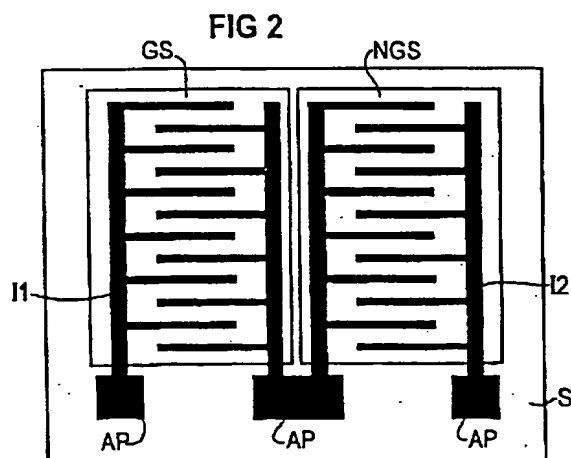
(21) 出願番号 特願平8-509814
(86) (22) 出願日 平成7年(1995) 9月11日
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997) 3月12日
(86) 国際出願番号 P C T / D E 9 5 / 0 1 2 4 2
(87) 国際公開番号 W O 9 6 / 0 8 7 1 2
(87) 国際公開日 平成8年(1996) 3月21日
(31) 優先権主張番号 P 4 4 3 2 7 2 9 . 3
(32) 優先日 1994年9月14日
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
(81) 指定国 E P (A T , B E , C H , D E ,
D K , E S , F R , G B , G R , I E , I T , L U , M
C , N L , P T , S E) , J P , K R , U S

(71) 出願人 シーメンス アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国 D-80333 ミュンヘン
ヴィッテルスバッハープラッツ 2
(72) 発明者 ヨアヒム フランク
ドイツ連邦共和国 D-85521 オットー
ブルン アン デア オットーゾイレ 10
(72) 発明者 マクシミリアン フライシャー
ドイツ連邦共和国 D-85635 ヘーエン
キルヒェン シュロスアンガーヴェーク
12
(72) 発明者 ハンス マイクスナー
ドイツ連邦共和国 D-85540 ハール
マックス-プランク-シュトラッセ 5
(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ガスセンサ

(57) 【要約】

本発明のガスセンサは、ガス依存性及び温度依存性を有する部分と、該部分のすぐ近くに配置された、温度依存性だけを有する部分とを有している。この2つの部分の出力信号の差又は比率を形成することによって、温度変動に依存せずガスだけに依存する測定値が得られる。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

1. 互いにすぐ近くにある2つの電極構造物(I1, I2)は基板(S)上に配置されており、

一方の電極構造物(I1)は、ガス感応部分(GS)によって取り囲まれており、該ガス感応部分(GS)はn型半導体を有しており、かつ前記ガス感応部分(GS)の抵抗は、ガスにも温度にも依存し、

他方の電極構造物(I2)は、ガス不感応部分(NGS)によって取り囲まれており、該ガス不感応部分(NGS)は、n型半導体及びp型半導体を有しており、かつ前記ガス不感応部分(NGS)の抵抗は、温度にだけ依存することを特徴とするガスセンサ。

2. 前記ガス感応部分(GS)のn型半導体はGa₂O₃であり、

前記ガス不感応部分(NGS)のn型半導体はGa₂O₃であり、さらに前記ガス不感応部分(NGS)のp型半導体はZrO₂であることを特徴とする請求項1記載のガスセンサ。

3. 前記ガス不感応部分(NGS)は、少なくとも1つのn型半導体層と、少なくとも1つのp型半導体層とを有することを特徴とする請求項1又は2記載のガスセンサ。

4. p型半導体の層の全厚みは、前記ガス不感応部分(NGS)の層の全厚みの0.05～0.2までの範囲内にあることを特徴とする請求項3記載のガスセンサ。

5. 層は、900～1050℃で熱処理を受けることを特徴とする請求項3又は4記載のガスセンサ。

6. 前記2つの電極構造物(I1, I2)は、交差指型構造を有することを特徴とする請求項1～5のうちの1項記載のガスセンサ。

7. 還元ガスを検出するために、600～850℃において、請求項1～6のうちの1項記載のガスセンサを使用する方法。

8. 酸素ガスを検出するために、950℃において、請求項1～6のうちの1項記載のガスセンサを使用する方法。

【発明の詳細な説明】

ガスセンサ

本発明は、酸化ガス又は還元ガスを検出するための、ガリウム酸化物に基づいたガスセンサに関する。

従来のガリウム酸化物ガスセンサのセンサ信号としては、ヨーロッパ特許出願第0464243号公開公報「半導体性ガリウム酸化物を有する酸素センサ」又はヨーロッパ特許出願第0464244号公開公報「還元ガス検出用センサ」から公知であるように、これまではガス感応層の絶対電気抵抗値が使用されてきた。 Ga_2O_3 の電気抵抗ならびにガス感度は、大きく温度に依存する。ガス感応効果を得るためには、 Ga_2O_3 ガスセンサをガス固有の温度領域で動作させなければならない。検出すべきガスの濃度の変化によって引き起こされるのと同じ抵抗値変化を温度変動が引き起こさないように、 Ga_2O_3 ガスセンサは、この温度領域内で、これまでは非常に正確に温度調整されなければならなかった。十分に一定の動作温度を保証するためには、高度な装置技術のためのコストが必要不可欠である。装置全体のガス感度は、残留制御偏差によって強く制限される。大きな温度変動が頻発する場合には、制御はどうしても時間的に遅れて反応するので、条件付きでのみ信号評価が可能である。

ヨーロッパ特許出願第0464243号公開公報又はヨーロッパ特許出願第0464244号公開公報の改良実施形態において述べられているように、センサ装置の一部分をガス不透過層で被覆し、このことによって不動態化したこの一部分を温度補償のために使用する場合、次のような問題が発生する。すなわち、ガス感応部分を被覆するためにこのガス感応部分に塗付される、本来はガス不透過性の層が、時とともにひび割れてしまい、このためガスを透過させてしまう、という問題である。温度依存性のみを有するように設けられたセンサ装置の部分も、この被覆層のひび割れを通して侵入してくるガスによって、ガス感応性を有してしまう。このことは、測定を著しく損なう。

センサ装置の一部分を温度補償のために利用する、もう1つの方法は、この一部分がガス感応性を失うほどに、この一部分に金属原子、例えば金を多くドーピ

ングすることである。これは、ドイツ特許第4210397号公報又はドイツ特許第4210398号公報に記述されている。この方法の不利な点は、センサ装置のドーピングされた部分が安定性を持たないことである。

本発明の課題は、2つの出力信号を供給し、このうち1つの出力信号はガス及び温度依存性を有し、もう1つの出力信号は温度依存性のみを有するガスセンサを提供することである。

上記課題は、請求項1記載のガスセンサによって解決される。

上記2つの出力信号を適切に組み合わせることによって、有利には、温度変動に依存しない信号を供給することができる。

有利な改良実施形態は従属請求項から得られる。

本発明を図面に基づいて次に詳しく説明する。

図1は、ガスセンサのガス感応部分及びガス不感応部分の構造の概略図である。

図2は、ガスセンサの基本的な構造の正面図である。

図3は、ガス感応性センサ部分及びガス不感応性センサ部分に対する、抵抗値と温度との関係を示した線図である。

図4は、ガス感応性センサ部分及びガス不感応性センサ部分に対する、電気抵抗値と酸素の分圧との関係を示した線図である。

図5は、 CH_4 に対する、2つのセンサ材料の異なるガス感度と温度との関係を示す線図である。

図6は、 H_2 に対する、2つのセンサ材料の異なるガス感度と温度との関係を示す線図である。

図7は、 CO に対する、2つのセンサ材料の異なるガス感度と温度との関係を示す線図である。

図8は、可能な評価電子回路を示す概略図である。

図9は、第2の可能な評価電子回路を示す概略図で

ある。

図10は、第3の可能な評価電子回路を示す概略図である。

図11は、第4の可能な評価電子回路を示す概略図である。

図1の右手に図示されている基準抵抗器、すなわちガスセンサのガス不感応部分NGSと、ガス感応性センサ部分GS（図1の左手参照）の電気抵抗とを使用することによって、両方の抵抗値の間の比率又は差を比較し、この結果、ガスの種類にのみ依存しもはや温度変動には依存しない信号を生成することができる。ガスセンサの両方の部分NGS及びGSは、温度に対して同じ電気抵抗依存性を有する。

ガス感応部分（図1の左手参照）は反応スパッタリングによって形成される。ガス感応性材料のベースは、n型半導体、例えば Ga_2O_3 セラミックスである。このために、ほぼ25%の酸素が、スパッタリングガス、アルゴンに加えられる。ガス不感応部分NGSも同じように形成されるが、次の点が異なる。すなわち、この部分に、1つ又は複数のp型半導体中間層、例えば ZrO_2 が、ガス不感応性材料として挿入される点が異なるのである。このために、 Ga_2O_3 スパッタリングプロセスは中断される。中間層の材料 ZrO_2 は、同様に酸素を加えて反応スパッタリングされる。この上にさらに Ga_2O_3 層等々が作られるてゆくので

ある。 Ga_2O_3 及び ZrO_2 の層全体の厚みは、この装置の層全体の厚みのほぼ5~20%が ZrO_2 から成るように選択される。

層の厚みを変化させることによって、場合によっては、抵抗を互いにマッチングさせることができる。

各部分の層全体の厚みは、1~10 μm の間であり、典型的には、1つから4つの層が使用される。

ZrO_2 は、ガス透過性材料である。しかし、ガス透過性は、センサの機能性に対する決定的評価基準ではない。むしろ、次のことに注意すべきである。すなわち、センサのガス不感応部分NGSの中にn型及びp型半導体から成る複数の層が存在することに注意すべきである。

製造プロセスは次のように進行する。まず、基板S上にガス不感応部分NGSが形成され、この際、後にガス感応部分GSが形成される領域はガス不感応部分

NGSによって被覆される。続いて、ガス感応部分GSが形成され、この際、すでにガス不感応部分NGSが形成されている領域がこのガス感応部分GSによって被覆される。この順番によって、 ZrO_2 が決してガス感応部分GSを汚染しない、ということが保証される。

図2に図示されているように、基準抵抗器は、ガス感応部分GSと同じ基板S上にあり、しかもこのガス感応部分GSのすぐ近くにあるので、両者は、同じ温

度変動を受ける。基準抵抗器部分（ガス不感応部分NGS）の構造によってもたらされる同じ温度依存特性によって、ガス感応性センサ部分と基準抵抗器部分とは、温度変動に際してその電気抵抗を同じように変化させる。センサ抵抗値と基準抵抗値との比率又は差は、温度変動から影響を受けない。従って、温度は、所望のガス効果が発生する範囲内に保持されるだけでよい。これはつまり、このガスセンサが還元ガス検出のために使用される場合には、動作温度を600～850℃の間に保持しなければならない、ということを意味する。しかし、このセンサを酸素検出に使用する場合には、動作温度は、ほぼ950℃に調節しなければならない。

交差指型 (interdigital) 電極構造物I1、I2の中央の2つの接続端子AP（接続パッド）は、有利には、互いに接続されている。しかし、これは必ずしも必要ではない。

本発明のガスセンサは次のような利点を有する。すなわち、

a) 温度調整に対する要求度が、冒頭に述べた従来技術に比べて低くなる。温度変動が、所望のガス効果が相応の程度で生じる温度範囲全体に亘って発生してもかまわない。

b) 経年変化によるガス感応部分の抵抗値ドリフトは、もはやセンサ信号に影響をあたえない。というの

も、基準抵抗器も同じ経年変化による効果を受けるからである。

c) 抵抗値の比率又は抵抗値の差を使用することによって、高いセンサ抵抗値を評価しなくてはならないという問題が回避される。このことによって、評価電

子回路に対する要求度は低くなる。

d) ガスセンサの製造プロセスにおける変動及び不正確さは、ここに説明した方法においては、センサ信号にあまり影響をあたえない。ガス不感応部分NGS、すなわち基準抵抗器は、ガス感応部分すなわち本来のガスセンサと同じ基板S上に設けられている。スパッタリングによるガス感応性又はガス不感応部分のデポジションまでは、両者は、同じプロセスを辿る。従って、この両者は、実質的に同じ技術による変動を受ける。

e) ガス感応部分と基板Sとの相互作用は、もはやセンサ信号にそれほど大きな影響を与えない。BeO又は Al_2O_3 のような、これまで使用されてきた基板は、相互拡散(interdiffusion)のために、高い動作温度において、多かれ少なかれ抵抗の増大を引き起こす。

図3～7までの線図を用いて、本発明のガスセンサの改善された特性を明確にする。

図3からは、ガス感応部分GSの抵抗と、使用されているガス不感応部分NGSの抵抗とが、広い温度領

域に亘って、同じように温度に依存して変化することが見て取れる。

図4からは、使用されているガス不感応部分NGSの抵抗は、検出すべき酸素の分圧が変化してもたいして変化しない、ということがはっきり識別できる。これに対して、ガス感応部分GSの抵抗は、望み通りに、酸素の分圧に対する依存性を有する。

図5、6及び7では、ガス感応部分GS及びガス不感応部分NGSにおける、異なる還元ガスに対する感度と動作温度との間の関係がプロットされている。記録された温度変動領域600～900℃における最良の結果は、 H_2 及びCOに対して現れている。

図8は、ガスセンサから送出される出力信号に対する、可能な評価電子回路を図示している。この場合、基準抵抗器部分NGSのガス感応部分GSに対する抵抗値の比率が測定される。感度Aは、次式で与えられる。

$$A = U_s / U_r = -R_r(T) / R_s(T, p_{gas})$$

U_a	= 出力電圧
U_e	= 入力電圧
$R_R(T)$	= 基準抵抗器部分NGSの温度に依存する抵抗値
$R_s(T, p_{gas})$	= ガス感応部分GSの温度

及びガスに依存する抵抗値

図9には、評価電子回路の第2の変形実施形態が示されている。基準抵抗器部分NGSとガス感応部分GSとの間の測定可能な抵抗値の差は、次式で与えられる。

$$U_a = U_R - U_s$$

$$U_a = I_{const} [R_R(T) - R_s(T, p_{gas})]$$

$$U_a = I_{const} [R_{R0} - R_{s0} - \Delta R_{gas}]$$

抵抗値 R_{R0} 及び R_{s0} は一定の値である。これに対して、抵抗値 ΔR_{gas} はガスに依存する。

図10に図示されている、2つのガスセンサが接続されてブリッジ回路を形成している評価電子回路の第3の実施形態においては、測定電圧 U は次式で与えられる。

$$U = \frac{R_s(T, p_{gas}) - R_R(T)}{R_s(T, p_{gas})} \cdot U_0$$

$$\begin{aligned} \text{ただし、} R_s(T, p_{gas}) &= R_{sensor1}(T, p_{gas}) \\ &= R_{sensor2}(T, p_{gas}) \end{aligned}$$

$$R_R(T) = R_{reference1}(T) = R_{reference2}(T)$$

U_0 = 動作電圧

図11に図示されている、1つのガスセンサと2つ

の固定抵抗器 R_1 及び R_2 とが接続されてブリッジ回路を形成している評価電子回路の第4の実施形態においては、測定電圧 U は次式で与えられる。

$$U = \left(\frac{R_s(T, p_{O_2})}{R_s(T, p_{O_2}) - R_p(T)} - \frac{R_1}{R_1 + R_2} \right) \cdot U_0$$

層は、2つの隣接する交差指型電極構造物 I 1、I 2 上に設けられる。

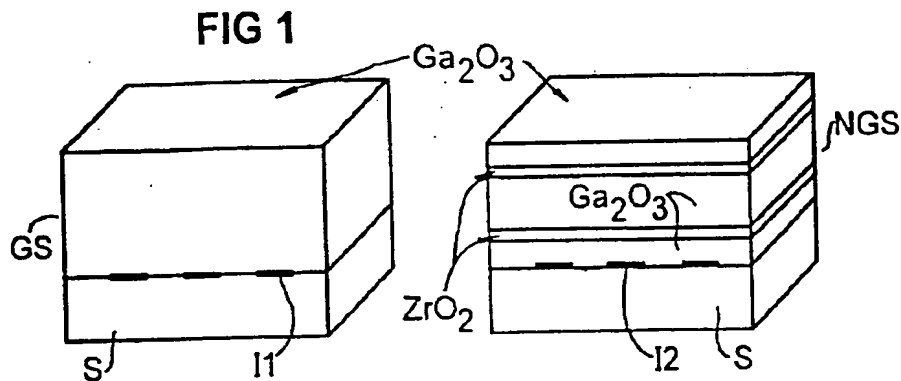
900～1050℃で行われる次の熱処理によって、900℃で行われる後の測定に対する厳密な前提条件が作られる。この熱処理は、中間層から外部への拡散を引き起こさない。

このガスセンサは、600～850℃までの温度で、還元ガス検出に使用されるのが適当である。このガスセンサは、950℃で酸素センサとして使用される。

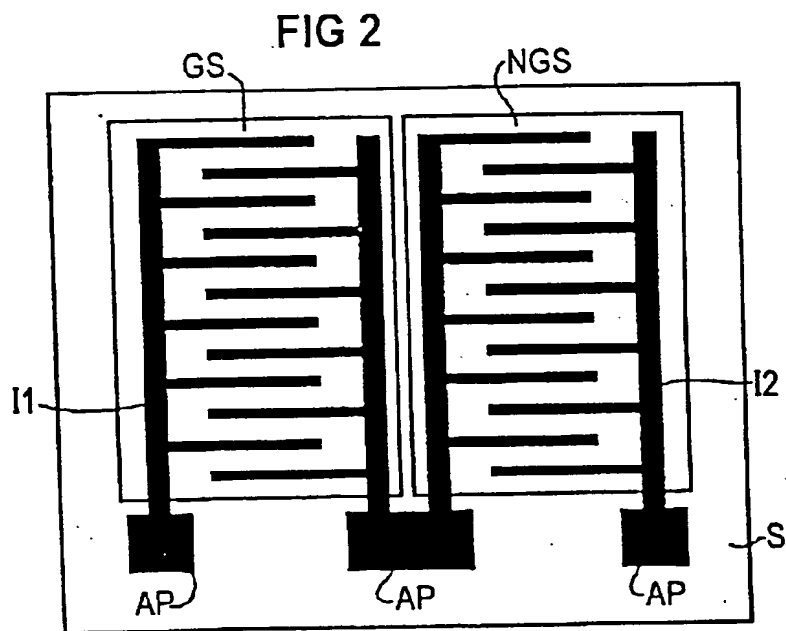
基板 S としては、例えば水晶ガラスが適当である。

このガスセンサは、とりわけ、一酸化メタン又は一酸化炭素警報装置、小規模な燃焼装置又は燃焼制御装置に使用される。

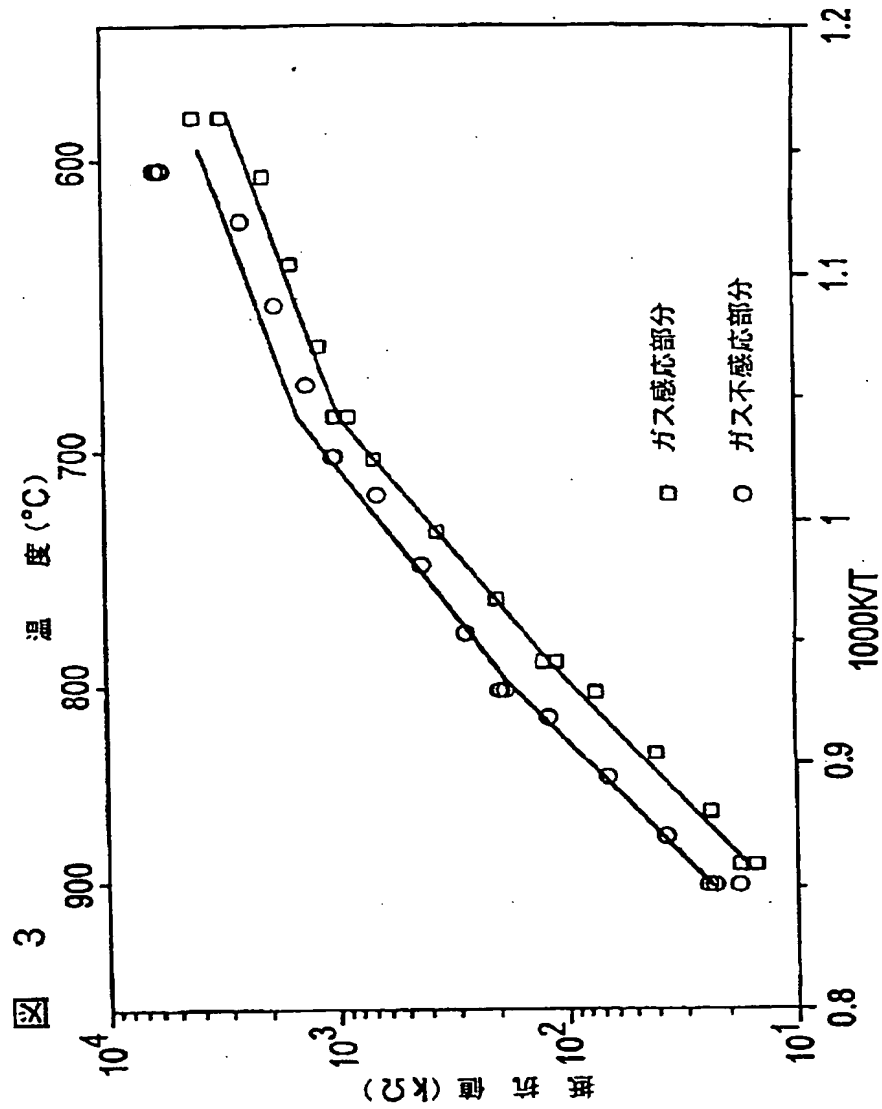
【図 1】



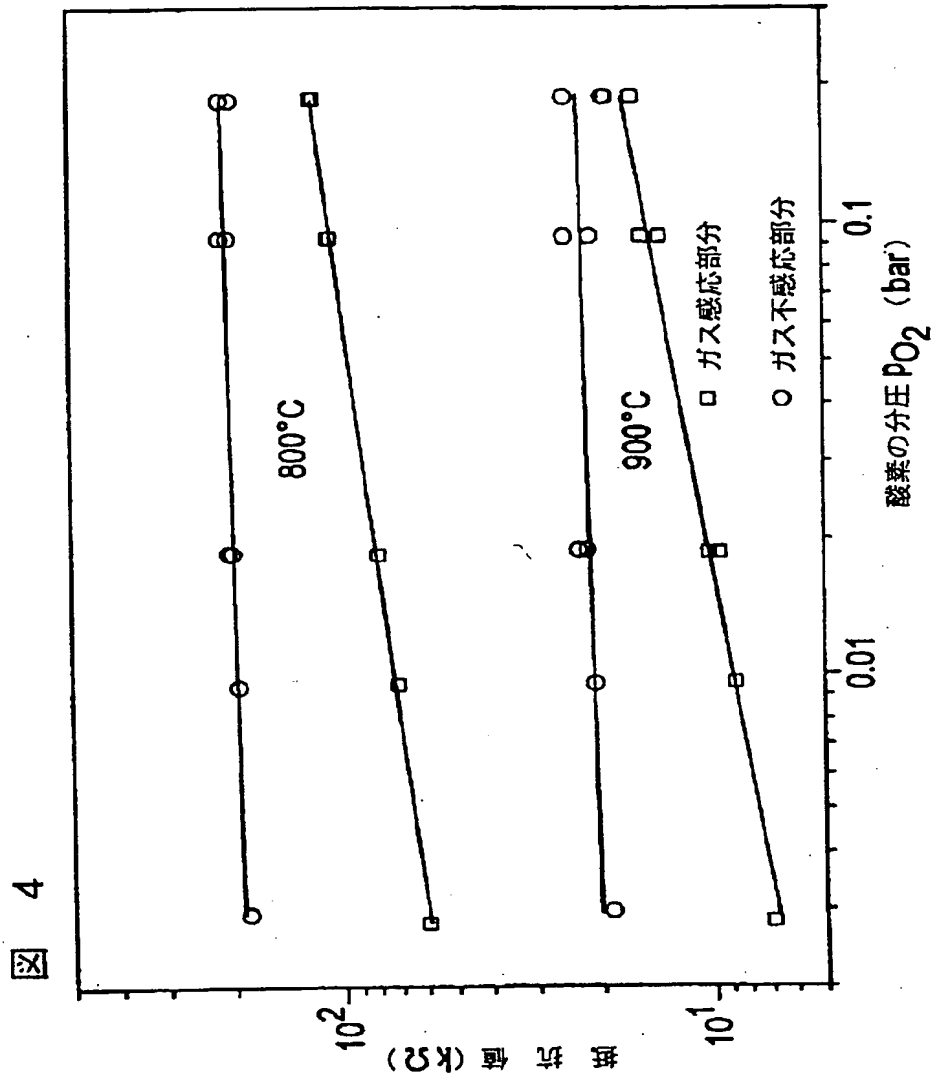
【図2】



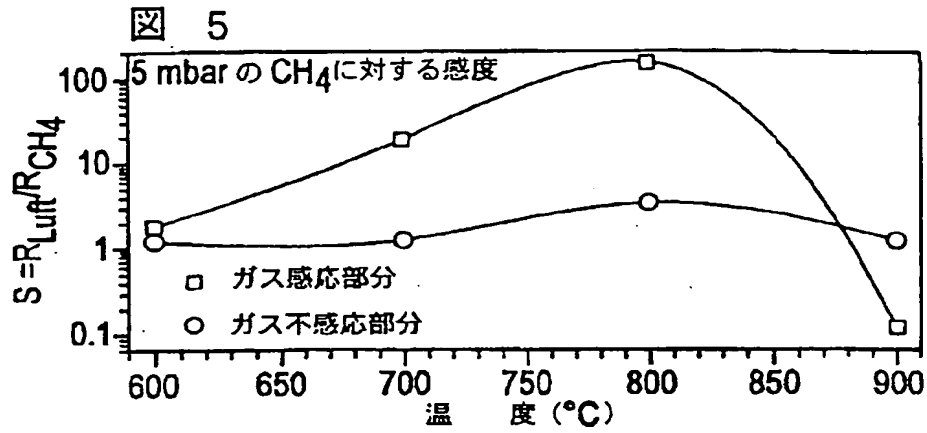
【図3】



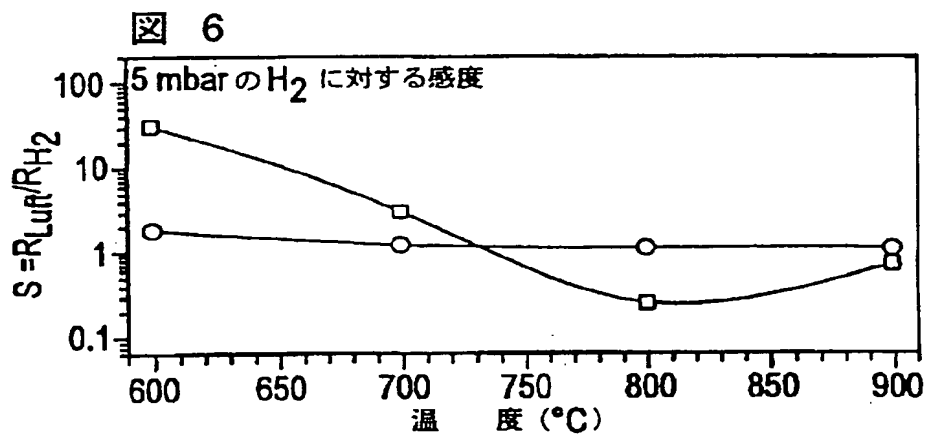
【図4】



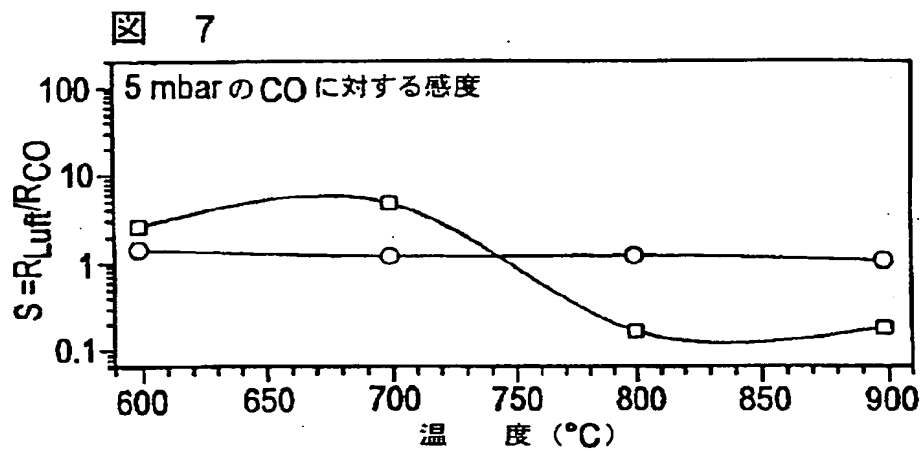
【図5】



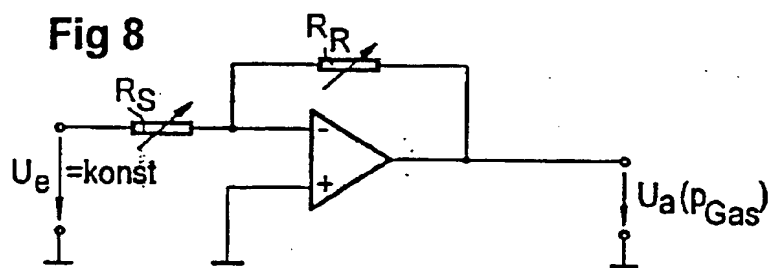
【図6】



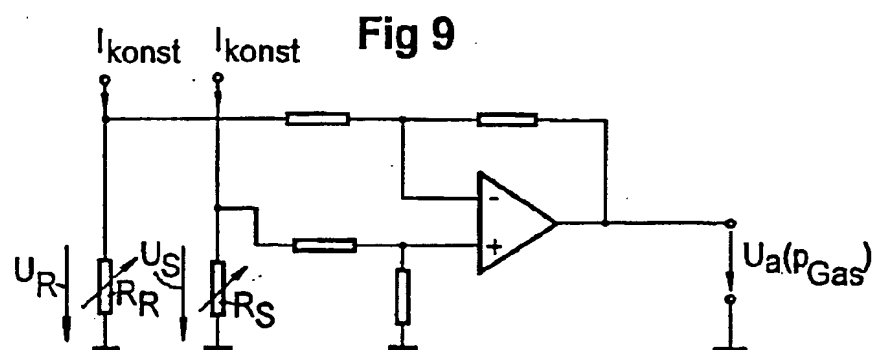
【図7】



【図8】

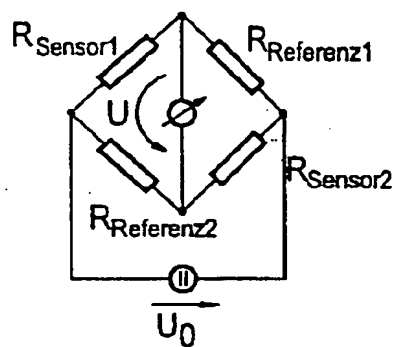


【図9】



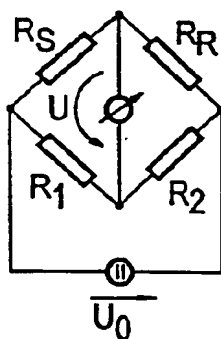
【図10】

Fig 10



【図11】

Fig 11



[国際調査報告]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/DE 95/01242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G01N27/12 G01N33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 464 243 (SIEMENS AG) 8 January 1992 cited in the application see the whole document	1-3,5-8
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018 no. 596 (P-1825), 14 November 1994 & JP,A,06 222026 (TOYOTA MOTOR CORP) 12 August 1994, see abstract	1,3,6,8
Y	EP,A,0 527 259 (SIEMENS AG) 17 February 1993 see claims 11,26 too see the whole document	2,5,7
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 December 1995

Date of mailing of the international search report

24. 01. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brock, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat	Application No
PCT/DE 95/01242	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,C,42 03 522 (BATELLE INSTITUT E.V) 13 May 1993 see the whole document -----	1,8
A	US,A,5 298 783 (WU XINGHUI) 29 March 1994 see the whole document -----	1-3
A	EP,A,0 056 752 (BENDIX AUTOLITE CORP) 28 July 1982 see the whole document -----	1-3
A	EP,A,0 563 613 (SIEMENS AG) 6 October 1993 cited in the application -----	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor Application No

PCT/DE 95/01242

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0464243	08-01-92	AT-T- 123876 DE-D- 59009246	15-06-95 20-07-95
EP-A-0527259	17-02-93	DE-D- 59106773	30-11-95
DE-C-4203522	13-05-93	NONE	
US-A-5298783	29-03-94	CN-A- 1070283 JP-A- 7134110	24-03-93 23-05-95
EP-A-0056752	28-07-82	US-A- 4387359 CA-A- 1164945 JP-A- 57141545	07-06-83 03-04-84 01-09-82
EP-A-0563613	06-10-93	DE-A- 4210398	07-10-93

PCT
WELTORGANISATION FÜR
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHUNG
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF 1



WO 9608712A1

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :

G01N 27/12, 33/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/08712

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 21. März 1996 (21.03.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/01242

(22) Internationales Anmeldedatum: 11. September 1995
(11.09.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 32 729.3 14. September 1994 (14.09.94) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS
AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2,
D-80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRANK, Joachim [DE/DE];
An der Ottosäule 10, D-85521 Ottobrunn (DE). FLEIS-
CHER, Maximilian [DE/DE]; Schloßangerweg 12, D-85635
Höhenkirchen (DE). MEIXNER, Hans [DE/DE]; Max-
Plank-Strasse 5, D-85540 Haar (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT,
BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.

(54) Title: GAS SENSOR

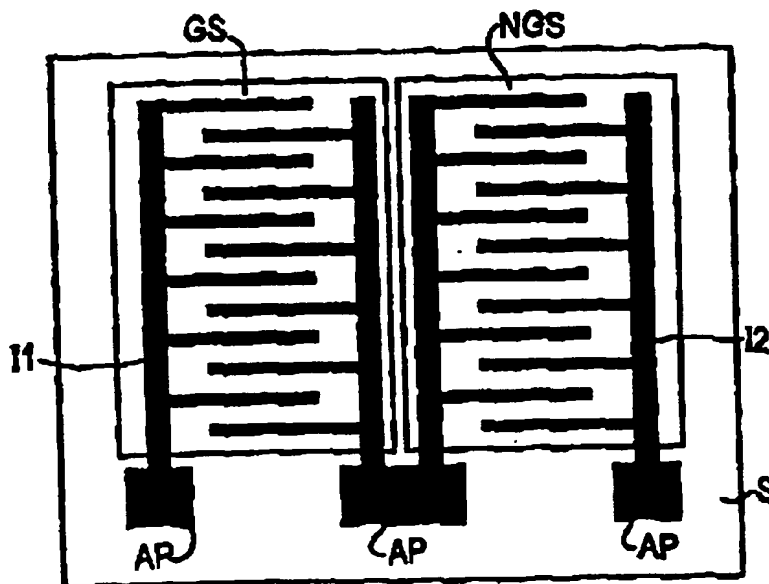
(54) Bezeichnung: GASENSOR

(57) Abstract

The proposed gas sensor com-
prises one system which is both gas-
and temperature-sensitive and another
system next to it which is sensitive
only to temperature. By determining
the differences between the output sig-
nals from the two systems, or the ratio
of the respective signals, it is possible
to obtain a measured value which is in-
dependent of temperature fluctuations
and correspondingly more sensitive to
gas.

(57) Zusammenfassung

Der Gassensor weist eine gas-
und temperaturabhängige Anordnung
und eine in unmittelbarer Nähe dazu
angeordnete, lediglich temperat-
urabhängige Anordnung auf. Durch
Differenz- oder Verhältnisbildung
der Ausgangssignale der beiden
Anordnungen ist eine von Temper-
aturschwankungen unabhängige und
nurmehr gasabhängige Meßgröße zu
erhalten.



BEST AVAILABLE COPY